

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-200210

(43)Date of publication of application : 27.07.1999

(51)Int.Cl.

D04H 1/42
D01F 6/74
H05K 1/03

(21)Application number : 10-000374

(71)Applicant : OJI PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 05.01.1998

(72)Inventor : YOKOYAMA HIDEKUNI
TOYOSHIMA SETSUO

(54) NONWOVEN FABRIC FOR SUBSTRATE OF LAMINATED BOARD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject nonwoven fabric effective for preventing measling, having excellent dimensional stability and electrolytic corrosion resistance and useful for printed circuit board by using a polyimide fiber as a main fiber and bonding the fibers with a thermosetting resin binder.

SOLUTION: Fibers of a nonwoven fabric containing ≥ 30 wt.%, preferably ≥ 50 wt.% of polyimide fiber are bonded with each other with a thermosetting resin binder. The amount of the binder is 3-30 wt.% based on the total fiber in the nonwoven fabric. Preferably, a thermosetting resin binder is applied to an undried fiber web produced by a wet process and the binder is cured by the heat of the following drying process.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平 1 1 - 2 0 0 2 1 0

(43)公開日 平成11年(1999)7月27日

(51)Int. Cl. ⁶	識別記号	F I
D 0 4 H 1/42		D 0 4 H 1/42 Q
D 0 1 F 6/74		D 0 1 F 6/74 A
H 0 5 K 1/03	6 1 0	H 0 5 K 1/03 6 1 0 T

審査請求 未請求 請求項の数 1

O L

(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平10-374

(22)出願日 平成10年(1998)1月5日

(71)出願人 000122298

王子製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72)発明者 横山 英邦

東京都江戸川区東篠崎2-3-2 王子製紙

株式会社江戸川研究センター内

(72)発明者 豊島 節夫

東京都江戸川区東篠崎2-3-2 王子製紙

株式会社江戸川研究センター内

(54)【発明の名称】 積層板用基材不織布

(57)【要約】

【課題】 繊維不織布における熱衝撃を与えたときに発生するミーズリングを防ぎ、寸法安定性、耐電食性に優れた、積層板用不織布であり、かつ、アラミド系不織布のような吸湿性の問題がない不織布を提案することを課題とする。

【解決手段】 ポリイミド繊維を主体繊維とし、熱硬化性樹脂バインダーにより繊維間を結合した積層板用基材不織布。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリイミド繊維を主体繊維とし、熱硬化性樹脂バインダーにより繊維間を結合した積層板用基材不織布。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はプリント配線板に用いられる積層板用基材不織布に関し、特に、耐熱性、寸法安定性、耐電食性を必要とする積層板用基材不織布に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器の小型化、多層化、高密度実装化が進み、プリント配線板用の積層板に対して一層の信頼性向上が求められており、特に耐熱性、寸法安定性、電気絶縁性に優れた積層板の必要性がますます重要になってきている。そのような特性を満足するために、ガラス繊維不織布を基材とし、マトリックス樹脂として、高ガラス転移点、低熱膨張率、耐電食性に優れた高T_gエポキシ樹脂や、ビスマレイイミド樹脂、ポリイミド樹脂等をマトリックス樹脂とした積層板が実用化されている。

【0003】 ガラス繊維不織布を基材として使用する場合、ガラス繊維と樹脂の界面での接合が問題となっていた。ガラス繊維と樹脂との界面を化学的に結合させるためにカップリング剤等の工夫や、樹脂の変性、樹脂ブレンドがなされてきた。例えばエポキシ変性ポリイミド、エポキシ樹脂とポリイミドのブレンド等のさまざまな改良が行われてきた。しかし、このような試みをおこなっても、積層板に熱衝撃を与えた時に、ガラス繊維とマトリックス樹脂の熱膨張率の差から生じる熱応力が原因で、ミーズリングと呼ばれる界面剥離が発生して、大きな課題を残していた。

【0004】 上記の問題点に対する一つの対策として、負の熱膨張係数を有する芳香族ポリアミド繊維（アラミド繊維）を主体繊維とする不織布を基材とする積層板が、特公平5-65640号公報、特開平7-290623号公報、特開平9-228289号公報などで提案されている。

【0005】 アラミド繊維を使用する場合、耐熱性に優れたパラ系アラミド繊維を主体繊維とするが、パラ系繊維単独ではシートが形成できないので、バインダーを必要とする。バインダーとして、合成樹脂バインダーまたはメタ系アラミドのフィブリドが使用されるが、合成樹脂を用いるとアラミド繊維とバインダー間の接合が不十分で、しばしば耐電食性や積層板の反りの問題が発生し、それを解決するためにメタ系フィブリドを使用した場合、吸湿による耐熱性低下が問題となっていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、繊維不織布における熱衝撃を与えたときに発生するミーズリングを

防ぎ、寸法安定性、耐電食性に優れた、積層板用不織布であり、かつ、アラミド系不織布のような吸湿性の問題がない不織布を提案することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記の問題を解決するために、本発明は以下の構成を採る。即ち本発明は、「ポリイミド繊維を主体繊維とし、熱硬化性樹脂バインダーにより繊維間を結合した積層板用基材不織布」である。本発明者らは、上記課題を解決するため、鋭意検討した結果、マトリックス樹脂として使用されるエポキシ樹脂やポリイミド樹脂等の熱硬化性樹脂との親和性が極めて良好であり、また、500℃近傍まで熱的に極めて安定であるポリイミド繊維を主体繊維として用いることにより前記した各課題を解決することを見出し、本発明に至ったものである。

【0008】

【発明の実施の形態】 以下に本発明について詳細な説明を行う。本発明に使用するポリイミド繊維とは、イミド結合を有する樹脂を繊維状に紡糸したものである。通常ポリイミド樹脂とは、ポリオキシジフェニレン-ピロメリトイミドのような線状ポリイミドか、または線状ポリイミドとポリアミノビスマレイミドの付加反応によって製造される2つの種類に大別される。本発明の場合は、繊維形状をしているものであれば特に限定するものではない。繊維形態に関しても、ポリイミド樹脂であれば、チョップドストランド形状、繊維を叩解・粉碎して得られたバルブ形状、など特に限定するものではない。繊維形状は不織布として一定の引張強度が必要であるため、繊維径3d以下で、繊維長は、3~25mm程度が好ましい。

【0009】 本発明の不織布においては、主体繊維としてポリイミド繊維を用いるが、主体繊維とは、不織布シートの骨格をなす繊維であって、ポリイミド繊維は全繊維重量の30重量%以上を占める必要があり、好ましくは50重量%以上である。他の繊維として、パラ系アラミド繊維などの耐熱性合成繊維を併用することも可能である。

【0010】 本発明に用いられるポリイミド繊維は通常、自己接着性を有していないので、繊維間を結合するバインダーを併用する必要がある。本発明に用いられるバインダーは、ポリイミド繊維の耐熱性、高度の寸法安定性を活かすために熱硬化性樹脂である必要がある。バインダーの形態として溶剤溶液、水溶液、水分散液のいずれでも良いが、不織布製造工程上からは水溶液または水分散性液体が好ましい。熱硬化性樹脂バインダーとしては、例えばエポキシエマルジョン、自己架橋性アクリルエマルジョン、フェノール樹脂エマルジョン、水溶性シリコン樹脂等を例示できる。

【0011】 バインダーは不織布中の全繊維に対して3~30重量%、好ましくは5~20重量%の量で使用する

る。尚、バインダー溶液中には含浸樹脂との密着を一層良好にするために各種カップリングを添加することが望ましい。

【0012】本発明におけるポリイミド繊維不織布は、シートの一貫性から考えて湿式法によって製造することが望ましい。湿式法はポリイミド繊維を水に分散しスラリーにして、スラリーからシート化する方法である。シート化する方法として、例えば傾斜金網抄紙機、円網抄紙機、長網抄紙機などがある。繊維の分散に当たっては、電気絶縁性や耐熱性を阻害しない範囲において、各種分散剤、消泡剤、等を使用が望ましい。

【0013】本発明の耐熱性不織布を製造する最も好ましい方法としては、湿式抄紙法により耐熱性繊維を抄紙し、乾燥前の繊維ウェブに対して耐熱性粒子を含有する熱硬化性バインダー樹脂の水性エマルジョンを塗布し、その後乾燥する方法である。この場合、乾燥時の熱によりバインダーを熱硬化する。また、同様に好ましい方法として、湿式抄紙法により繊維ウェブを形成し乾燥した後、バインダー樹脂を塗布し、加熱して硬化する方法である。

【0014】本発明でバインダー液を繊維ウェブに塗布する方法としては、スプレー法、コーティング法、含浸法などの公知の方法が可能である。

【0015】乾燥または熱硬化するための熱の供与手段としては、熱風、熱ロール、熱板などが適用できる。

【0016】本発明の不織布を基材とした後に回路基板に用いるマトリックスとなる合成樹脂は耐熱性の観点から、熱硬化性樹脂が好ましい。例えば、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等が挙げられる。

【0017】

【発明の効果】本発明の、ポリイミド繊維を主体とした不織布を用いることによって、耐熱衝撃（ミーズリング防止）や寸法安定性、耐電食性に優れたプリント配線板が提供できる。

【0018】

【実施例】本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明の内容は実施例に限られるものではない。

【0019】＜実施例1＞分散剤として、ポリエチレンオキサイドを濃度50mg/lで溶解した水溶液に、ポリイミド繊維（P84：東洋紡績（株）繊維長3mm）を0.5重量%になるように加えて分散した。分散後、ポリイミド繊維90部に対して熱硬化性エポキシバインダー（大日本インキ：EN-0270）10部添加して、米坪30g/m²になるように抄紙し、乾燥時の熱でバインダーを硬化させて本発明のポリイミド繊維不織布を得た。次にこの不織布35部にエポキシ樹脂65部（油化シェル（株）製エビコート1001）の割合で含浸処理し、プリプレグを得た。このプリプレグ20p

yに両表層に18μmの銅箔を重ね170℃、90分、40kgf/cm²の条件で加熱加圧して1.6mm厚さの積層板を得た。但しエポキシ樹脂は樹脂65部に対して硬化剤としてジシアンジアミドを4部、硬化促進剤としてジメチルベンジルアミン0.2部を混合添加したものである。

【0020】電気絶縁性の評価は、プレッシャークッカーで121℃、2.1気圧の下でプリント配線板を前処理した後にJIS-C-6481に従って測定した。耐熱性の評価は、積層板表面にはんだごての先端（直径2mm 温度300℃）を5秒間接触させて積層板に発生する剥離欠陥（ミーズリング）の有無から評価を行った。

【0021】＜実施例2＞実施例1と同様に基材不織布を得た後にメチルエチルケトンに溶解されたポリイミド樹脂（テクマイト：E-2020、三井石油化学工業（株））を含浸処理しプリプレグを得た。このプリプレグを実施例1と同様に積層板を作成して、実施例1と同様に評価を行った。

20 【0022】＜比較例1＞分散剤として、ポリエチレンオキサイドを濃度50mg/lで溶解した水溶液に、ガラス繊維（UPG1/4ZA508、ユニチカユーエムグラス（株）：繊維径9μm、繊維長6mm）を0.5重量%になるように加えて分散した。分散後、ガラス繊維90部に対してエポキシバインダー（大日本インキ：EN-0270）10部添加して、米坪30g/m²になるように抄紙してガラス繊維不織布を得た。実施例1と同様にマトリックス樹脂としてエポキシ樹脂を含浸してプリプレグを作成し、積層プレスして積層板を得た。そして実施例1と同一の条件で評価を行い、各実施例、比較例と共に表1にまとめて結果を示す。

30 【0023】＜比較例2＞分散剤としてポリエチレンオキサイドを濃度50mg/l溶解した水溶液に、パラ系アラミド繊維90部（繊維径：12μm、繊維長：3mm、帝人製「テクノーラ」）とメタ系アラミドフィブリド10部（帝人製「コーネックス」）を、繊維濃度0.5重量%になるように混合分散し、抄紙を行った。シート形成後に、後加工工程に必要な強度を得るために、260℃の金属ロール間にシートを通過させて、アラミド繊維不織布を得た。製造された不織布は、実施例1と同様にエポキシ樹脂ワニスを含浸処理しプリプレグを得た。このプリプレグを実施例1と同様に積層板を作成し実施例1と同様に評価を行った。

40 【0024】＜比較例3＞分散剤としてポリエチレンオキサイドを濃度50mg/l溶解した水溶液に、パラ系アラミド繊維（繊維径：12μm、繊維長：3mm、帝人製「テクノーラ」）を、繊維濃度0.5重量%になるように分散した。分散後に、実施例1と同様にエポキシバインダーを添加して、アラミド不織布を得た。製造された不織布は、実施例1と同様にエポキシ樹脂ワニスを

含浸処理しプリプレグを得た。このプリプレグを実施例
1と同様に積層板を作成し実施例1と同様に評価を行っ
た。

*【0025】

【表1】

*

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
主体繊維	ポリイミド繊維	ポリイミド繊維	ガラス繊維	アラミド繊維	アラミド繊維
バインダー	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	アラミド繊維	エポキシ樹脂
マトリックス樹脂	エポキシ樹脂	ポリイミド樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂
絶縁抵抗(Ω)	5×10^{13}	3×10^{14}	7×10^{12}	1×10^{13}	5×10^{12}
積層板耐熱性	変化なし	変化なし	ミーズリング発生	ミーズリング発生	変化なし

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.